Über die

Einwirkung von Chlor- und Bromaceton, Acetophenonbromid und Phenylbromessigsäure auf Acetessigaether.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Albert Weltner
von Pronstorf i. Holstein.

Marburg.
Druck von Joh. Aug. Koch.
1885.

Zu den noch sehr wenig studierten Verbindungen, deren nähere Untersuchung aber in mancher Beziehung von Interesse ist, gehört die Klasse der Diketone.

Bisher sind in der Fettreihe nur Diketone mit der Gruppe

$$— CO — CO —$$

bekannt, wie z B. das von Freund[1]) dargestellte

Dibutyryl $C_3H_7 — CO — CO — C_3H_7$

und das von Brühl[2]) erhaltene

Diisovaleryl $C_4H_9 — CO — CO — C_4H_9$.

Zahlreicher sind die Diketone der aromatischen Reihe. Ausser dem

Benzil $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5$

kennt man noch z. B. zwei von Zincke[3]) zuerst dargestellte Diketone

α und β-Dibenzoylbenzol

$$C_6H_5 — CO — C_6H_4 — CO — C_6H_5.$$

In neuester Zeit haben dann Bäyer und Perkin[4]) uns mit einer ganz neuen Gruppe von Diketonen bekannt gemacht, welche dadurch bemerkenswerth sind, dass sie die beiden Carbonyle durch eine CH_2gruppe verbunden enthalten.

Es musste nun von grossem Interesse sein, zu versuchen, Diketone zu erhalten, in welchen die beiden Carbonyle durch n (CH_2) getrennt sind, besonders solche mit der Atomgruppe

$$— CO — CH_2 — CH_2 — CO —$$

Ich habe bei Beginn meiner Arbeit gerade hierauf mein

---

1) Annalen 118, 35.
2) Berl. Ber. 1879, 315.
3) Berl. Ber. 1876, 31.
4) Berl. Ber. 1883, 2128.

Augenmerk gerichtet, später aber, als von anderer Seite derartige Diketone dargestellt wurden, meinen Versuchen eine andere Richtung gegeben.

Diese Diketone, in welchen die beiden Carbonyle durch n (CH_2) getrennt sind, verdienen in mehrfacher Beziehung ein besonderes Interesse.

Durch Addition von Wasserstoff geben einige derselben vielleicht Pinakone, welche sich von einem Molecül des Diketons ableiten, z. B.

$$\begin{array}{ccc} \text{Diketon} & \qquad & \text{Zugehöriges Pinakon} \\ \begin{array}{l} CH_3 - CO - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_3 - CO - CH_2 \end{array} & \qquad & \begin{array}{l} CH_3 - C(OH) - CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ CH_3 - C(OH) - CH_2 \end{array} \end{array}$$

Eine derartige Reaction würde der Bildung der Hydrochinone aus den Chinonen entsprechen, und könnten sich daraus auch weitere Gesichtspunkte für die Beziehungen der letztgenannten Körper zu einander ergeben.

Auch die Untersuchung des Verhaltens derartiger Doppelketone gegen Alkalien könnte interessante Resultate liefern. Die Diketone mit der Atomgruppe

$$- CO - CO -$$

z. B. das Benzil und das Phenanthrenchinon geben bekanntlich bei geeigneter Behandlung Oxysäuren, in diesem Falle

Diphenylglycolsäure[1]) und Diphenylenglycolsäure.[2])

Dagegen würden vermuthlich alle Diketone mit der Atomgruppe

$$- CO - CH_2 - CO -$$

durch Alkalien gespalten werden, wie das von Fischer uud Kuzel[3]) zuerst dargestellte

Benzoylaceton $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_3$, welches durch kochendes Alkali unter Bildung von Acetophenon vollständig zersetzt wird.

---

1) Berl. Ber. 1881, 326.
2) Berl. Ber. 1877, 125.
3) Berl. Ber. 1883, 2239.

Aber endlich bei den Diketonen mit der Atomgruppe

$$— CO — CH_2 — CH_2 — CO —$$

ist eine solche Spaltung wenig wahrscheinlich, und wenn diese sich wieder wie die ersteren Diketone verhalten, müsste eine γ-Oxysäure resp. ein Lacton entstehen.

Bei der Frage, auf welchem Wege solche Diketone zu erhalten seien, folgte ich der von Wislicenus in seiner grundlegenden Arbeit über den Acetessigaether[1]) ausgesprochenen Ansicht, dass es gelingen müsse, vermittelst dieser so sehr reactionsfähigen Verbindung zu Diketonen zu gelangen.

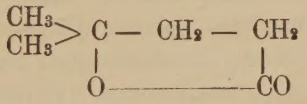
Durch Einwirkung von Monobrom- resp. Monochloraceton auf Natracetessigäther erhielt ich

Acetonacetessigäther

und versuchte diesen durch Verseifung in das *Diketon*

$$CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — CO — CH_3$$

überzuführen, wobei ich immer in Berücksichtigung zog, dass statt des Diketons vielleicht das isomere *Lacton*



entstehen konnte.

Da bei diesen Versuchen aber nur sehr ungünstige Resultate erzielt wurden, wurden sie mit dem Acetophenonbromid fortgesetzt.

Durch Verseifung des durch Einwirkung von Acetophenonbromid auf Natracetessigäther erhaltenen *Acetophenonacetessigäthers* mittelst Chlorwasserstoffsäure wurde eine Substanz erhalten, welche durch die Analyse als das gesuchte *Diketon*

$$C_6H_5 — CO — CH_2 — CH_2 — CO — CH_3$$

oder eine isomere Verbindung, wenn auch noch nicht in vollkommen reinem Zustande, erkannt wurde.

Als ich die Durchführung dieser Versuche fast beendet

---

1) Annalen 186, 121.

hatte, veröffentlichte Paal[1]) ähnliche Untersuchungen, welche ihn zu dem gesuchten Diketon führten.

Ich habe in Folge dessen meine Versuche nicht fortgesetzt, und meine Aufmerksamkeit dem Einwirkungsproduct von Phenylbromessigäther auf Natracetessigäther, dem *Phenylacetbernsteinsäureester* zugewendet, welches schon von Rügheimer[2]) erhalten, aber, ohne dasselbe näher zu untersuchen, zu Phenylbernsteinsäure verarbeitet war.

Abgesehen von verschiedenen zur Zeit noch nicht bekannten Umwandlungsprodukten dieses Körpers hoffte ich auch aus der jedenfalls leicht zu erhaltenden

Ketonsäure $C_6H_5 - CH(CH_2 - CO - CH_3) - COOH$

durch Oxydation zu dem

Diketon $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_3$

gelangen zu können. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; bei der Oxydation wird augenscheinlich das schon vorhandene Carbonyl sofort angegriffen und dadurch Spaltung herbeigeführt. Ich versuchte zuerst die Ketonsäure mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu oxydieren und konnte nur Benzoesäure nachweisen. Dann wurde die Oxydation mit Salpetersäure versucht und als Product Nitrobenzoesäureerhalten. Endlich wurde noch ein Oxydationsversuch mit Chromsäure unternommen, das erhaltene Product war nichts anderes als Benzoesäure.

Da es gleichzeitig Fischer und Kuzel[3]) gelang, dies Doppelketon, welches sie Benzoylaceton benannten, auf anderem Wege darzustellen, unterblieben weitere Versuche in dieser Richtung, und ich untersuchte jetzt die Einwirkung von Reductionsmitteln auf den Phenylacetbernsteinsäureester und die aus ihm erhaltene Ketonsäure, und zum Schluss die Einwirkung von Ammoniak auf den Phenylacetbernsteinsäure-

1) Berl. Ber. 1883, 2865.
2) Berl. Ber. 1881, 430.
3) Berl. Ber. 1883, 2239.

ester, welche letztere sehr interessante Verbindungen ergab, deren Natur völlig aufzuklären mir aber leider nicht gelang.

Im Folgenden gebe ich eine Darstellung meiner Untersuchungen, ich stelle diejenige über die Einwirkung von Monobrom- resp. Monochloraceton auf Acetessigäther voran, knüpfe daran die über die Einwirkung von Acetophenonbromid auf Acetessigäther und gebe schliesslich die über die Einwirkung von Phenylbromessigsäure auf Acetessigäther, womit ich eine nähere Beschreibung der hier erhaltenen Verbindungen und der Einwirkungsproducte von Reductionsmitteln und Ammoniak auf dieselben verbinde.

Einwirkung von Monobrom- resp. Monochloraceton auf Acetessigäther.

Das bei den ersten Versuchen angewandte Monobromaceton wurde nach der Angabe von Emmerling und Wagner[1]) dargestellt, doch war die Ausbeute an Monobromaceton stets eine verhältnissmässig geringe, etwas über 25 % der theoretischen Menge, wenn auch so gearbeitet wurde, dass die ganze Operation innerhalb eines Tages beendet war.

Später wurde statt des Monobromaceton aus der Fabrik von Kahlbaum-Berlin bezogenes Monochloraceton angewendet.

Es wurden entsprechende Mengen Monobrom- resp. Monochloraceton, Natriumalkoholat und Acetessigäther in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die Einwirkung, welche sich durch Abscheidung von Brom- resp. Chlornatrium zu erkennen giebt, beginnt schon in der Kälte und scheint sich wenigstens beim Monochloraceton auch in der Kälte schon zu vollenden. Schliesslich wurde aber doch immer am Rückflusskühler im Wasserbad so lange gekocht, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden war. Nachdem der überschüssige Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand mit soviel Wasser versetzt, dass das ausgeschiedene Brom-

---

1) Annalen 204, 28.

resp. Chlornatrium sich löste, und sodann der hierbei als gelbliche Oelschicht sich abscheidende Acetonacetessigäther aus der wässerigen Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

Durch Ansäuern der wässrigen Lösung mit Chlorwasserstoffsäure wurde später aus derselben noch eine flockig krystallinische Masse abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt 108° C. zeigte und sich dadurch als

Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$

erwies. Oppenheim und Precht[1]) fanden den Schmelzpunkt bei 108,5° C. Das Auftreten derselben wurde aber nur bei den Versuchen mit Monobromaceton beobachtet, und man muss wohl annehmen, dass hier, wo die Reaction sich langsamer vollzog und erst nach längerem Kochen zu Ende gebracht wurde, die Bildung der Dehydracetsäure durch Einwirkung eines Theils des Natriumalkoholats auf noch unangegriffenen Acetessigäther erfolgte. Bei den Versuchen mit Monochloraceton, bei welchen die Reaction sehr viel schneller verlief, wurde das Auftreten von Dehydracetsäure nicht beobachtet.

Acetonacetessigäther $\begin{matrix} CH_3 - CO - CH_2 \\ CH_3 - CO \end{matrix} > CH - COOC_2H_5$

Derselbe wird aus der ätherischen Lösung als gelbes bis bräunliches in Wasser unlösliches Oel erhalten. Die Analyse der im Vacuum im Wasserstoffstrom bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2403 gr. Substanz gaben 0,4966 gr. Kohlensäure u. 0,1654 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}O_4$
C	56,34 %	58,06 %
H	7,64 %	7,52 %.

Die Bildung des Acetonacetessigäthers erfolgt nach der Gleichung:

---

1) Berl. Bericht 1876, 324.

$$CH_3 - CO - CHNa - COOC_2H_5 + CH_3 - CO - CH_2Br =$$
$$= NaBr + \begin{matrix} CH_3 - CO - CH_2 \\ CH_3 - CO \end{matrix} > CH - COOC_2H_5.$$

Die Analyse desselben zeigt, dass er noch nicht vollkommen rein war, es gelang aber nicht, ihn weiter zu reinigen.

Der Acetonacetessigäther zeigt keinen constanten Siedepunkt, indem die Hauptmenge zwischen 160° und 190° C. übergeht. Er ist theilweise mit Wasserdämpfen flüchtig, doch lieferte sowohl der mit Wasserdämpfen flüchtige, als auch der nicht übergehende Theil bei den Versuchen zur Gewinnung des Diketons das gleiche Resultat; also war auch auf diesem Wege keine Reinigung des Esters zu erzielen.

Versuche zur Gewinnung des Diketons $CH_3 - CO - CH_2$ | $CH_3 - CO - CH_2$

Da die Reinigung des Acetonacetessigäthers nicht gelang, musste das Rohproduct bei den Versuchen zur Gewinnung des Diketons verwendet werden.

War es möglich, den Acetonacetessigäther auf geeignete Weise zu verseifen, so musste, da die Acetonacetessigsäure wahrscheinlich nicht sehr beständig sein und leicht Kohlensäure abspalten würde, so das gesuchte Diketon erhalten werden.

Die Verseifung des Esters wurde zuerst durch Kochen mit Barytwasser und später durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zu bewirken gesucht. In beiden Fällen trat Verharzung ein, sodass vorgezogen wurde, zuerst die freie Acetonacetessigsäure durch Verseifen des Esters mit verdünnter Kalilauge nach Ceresole's Vorschrift[1]) darzustellen. Die Verseifung vollzog sich auf diese Weise sehr rasch, und wurde etwa schon entstandenes Diketon durch Schütteln mit Aether aus der alkalischen Flüssigkeit ausgezogen.

Es wurde so eine geringe Menge eines öligen Productes erhalten, deren weitere Reinigung zur näheren Untersuchung nicht gelang.

---

1) Berl. Ber. 1882, 1871.

Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure wurde wieder mit Aether ausgezogen, welcher verdunstet ein bräunlichgefärbtes Oel hinterliess. Dasselbe wurde im Vacuum im Wasserstoffstrom bei 60° C. getrocknet und analysirt:

0,3438 gr. Substanz gaben 0,7602 gr. Kohlensäure u. 0,2132 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für	Berechnet für
		$CH_3-CO-CH_2$	$CH_3-CO-CH_2$
		$\vert$	$CH_3-CO>CHCOOH$
		$CH_3-CO-CH_2$	
C	60,29 %	63,15 %	53,16 %
H	6,85 %	8,77 %	6,32 %

Die erhaltenen Zahlen stimmen hiernach weder für das Diketon noch für die Acetonacetessigsäure. Da die Verbindung sich in verdünntem Alkali vollkommen löste, so konnte das Diketon nicht vorhanden sein, es konnte aber vielleicht das isomere Lacton

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}> \begin{matrix} C - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O \text{———————} CO \end{matrix}$$

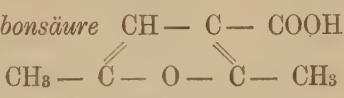
vorliegen. Desshalb wurde versucht, die vorliegende Substanz mit Wasser zu destilliren, und das zuerst übergehende Destillat mit festem kohlensaurem Kali gesättigt. Es schied sich ein braunes Oel ab, welches Lacton sein konnte, bei der Destillation aber keinen constanten Siedepunkt zeigte, sondern innerhalb beträchtlicher Temperaturgrenzen überging. Leider reichte die Menge des gewonnenen Oels zu weiteren Versuchen nicht hin.

Der Rest des Verseifungsproductes wurde mit Barytwasser behandelt, wobei der grösste Theil desselben verharzte, und es liessen sich schliesslich auch hier wieder nur geringe Mengen eines in Wasser löslichen und durch kohlensaures

Kali abscheidbaren Oels gewinnen, die zu weiteren Untersuchungen nicht genügten.

Hiermit wurden die Versuche nach dieser Richtung hin abgebrochen, sie zeigen, dass die hier entstehenden Körper leicht veränderlich sind, und dass das Diketon schwer zu fassen sein wird. Jedenfalls muss die grösste Sorgfalt auf die Verseifung des Esters verwandt werden, jede Erwärmung muss vermieden und möglichst verdünntes Alkali angewandt werden.

In neuester Zeit hat Paal[1]) durch Behandeln des Acetonacetessigäthers mit rauchender Chlorwasserstoffsäure interessante Resultate erhalten. Er erhielt nämlich dabei einen Ester, welcher sich als Pyrotritarsäureäthyläther erwies. Bei der Verseifung desselben entstand eine Säure, welche alle charakteristischen Merkmale der schon auf anderem Wege gewonnenen Pyrotritarsäure zeigte, und Paal weist nun nach, dass dieselbe als

Dimethylfurfurancarbonsäure 

aufzufassen ist.

Ich komme weiter unten noch auf die Entstehung derartiger Furfuranderivate zurück.

Einwirkung von Acetophenonbromid auf Acetessigäther.

Das hier zur Verwendung kommende Acetophenonbromid wurde nach der Angabe von Mühlau[2]) dargestellt und als weisse krystallinische Masse erhalten, deren Schmelzpunkt bei 50° C. lag. Mühlau giebt denselben auch bei 50° C. an. Aus 100 gr. Acetophenon wurde fast die gleiche Menge Acetophenonbromid erhalten.

1) Berl. Ber. 1884, 2759.
2) Berl. Ber. 1882, 2465

Acetophenonacetessigäther $C_6H_5 - CO - CH_2 \atop CH_3 - CO$ $> CH - COOC_2H_5$

Derselbe wurde ganz in gleicher Weise wie der Acetonacetessigäther erhalten. Aequivalente Mengen Acetophenonbromid, Natriumalkoholat und Acetessigäther wurden in alkoholischer Lösung erwärmt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden, was hier eine längere Zeit in Anspruch nahm, wie beim Acetonacetessigäther. Der Acetophenonacetessigäther wurde dann in der schon oben beschriebenen Art aus dem Reactionsproduct abgeschieden. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_5 - CO - CH_2Br + CH_3 - CO - CHNa - COOC_2H_5 =$$
$$C_6H_5 - {CO - CH_2 \atop CH_3 - CO} > CH - COOC_2H_5 + NaBr.$$

Nach dem Abscheiden des Acetophenonacetessigäthers lieferte die wässrige Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert noch ein gelbes Oel, welches bald krystallinisch erstarrte. Diese Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Sie krystallisirte daraus in dünnen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 116—117° C. Die Analyse dieser Verbindung ergab für dieselbe die Formel $C_{10}H_{10}O_3$.

0,1836 gr. Substanz gaben 0,4532 gr. Kohlensäure u. 0,0960 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
C	67,32 %	67.41 %
H	5,80 %	5,62 %

Darnach ist die vorliegende Substanz *Benzoylpropionsäure*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CO - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\ CH_2 - COOH \end{array}$$

welche auf anderem Wege schon von Burker[1]) und Pechmann[2]) erhalten wurde. Letzterer fand ihren Schmelzpunkt bei 115—116° C. Das Auftreten dieser Säure hier ist wohl durch die Annahme zu erklären, dass das noch nicht in Re-

1) Bulletin de la société chimique 35, 17.
2) Berl. Ber. 1882, 889.

action getretene Natriumalkoholat auf den schon gebildeten Acetophenonacetessigäther verseifend eingewirkt habe. Um daher diese secundär verlaufende Bildung der Benzoylpropionsäure möglichst einzuschränken, wurde bei den späteren Darstellungen des Acetophenonacetessigäthers so gearbeitet, dass das Natriumalkoholat, sowie die alkoholische Lösung des Acetophenonbromids in mehreren Portionen dem Acetessigäther zugesetzt wurden, und jedes Mal so lange gekocht wurde, bis die alkalische Reaction verschwunden. Auf diese Weise gelang es, die Bildung der Benzoylpropionsäure fast vollständig zu verhindern.

Die Analyse des im Vacuum im Wasserstoffstrom bei 100° C. getrockneten Acetophenonacetessigäthers ergab folgende Zahlen:

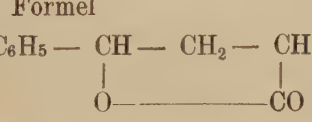
0,2225 gr. Substanz gaben 0,5488 gr. Kohlensäure u. 0,1417 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4$
C	67,28 %	67,74 %
H	7,07 %	6,45 %

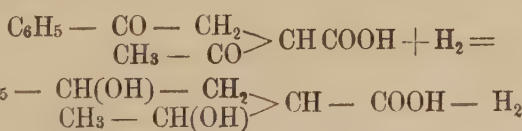
Derselbe bildet ein gelbliches Oel, welches auch nach monatelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht fest wurde. Er ist mit Wasserdämpfen so gut wie gar nicht flüchtig und lässt sich auch nicht unzersetzt destilliren.

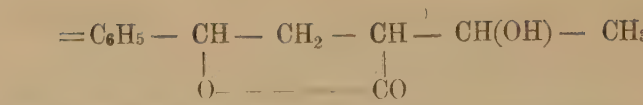
Einwirkung von Reductionsmitteln auf den Acetophenonacetessigäther.

Bei der Reduction des Acetophenonacetessigäthers mit Natriumamalgam durfte man die Entstehung eines *Oxylactons* von der Formel



erwarten. Folgende Gleichung veranschaulicht den Verlauf der Reaction:





Diese Voraussetzung wurde durch den im Folgenden beschriebenen Versuch bestätigt.

Der Acetophenonacetessigäther wurde in alkoholisch wässriger Lösung andauernd mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam behandelt, wobei durch öfteren Zusatz einiger Tropfen Essigsäure dafür gesorgt wurde, dass die Flüssigkeit stets neutral oder wenigstens nur schwach alkalisch reagirte. Nach Entfernung des überschüssigen Alkohols gab die mit Kaliumcarbonat versetzte Flüssigkeit an Aether ein gelbliches, dickes Oel ab, welches im Vacuum im Wasserstoffstrom bei 100° C. getrocknet wurde. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,5318 gr. Substanz gaben 1,3708 gr. Kohlensäure u. 0,3282 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$
C	70,28 %	69,90 %
H	6,85 %	6,73 %

Diese Verbindung verhält sich vollkommen wie ein Lacton, sie ist in kohlensauren Alkalien unlöslich, in Alkalien und Barytwasser löslich.

Es wurde versucht, das Bariumsalz der Oxysäure darzustellen, dasselbe ist aber wenig charakteristisch und wurde nicht krystallisirt erhalten.

Auch das Silbersalz, durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist nicht krystallinisch und in Wasser ziemlich leicht löslich. Eine vollständige Reinigung desselben gelang daher nicht, es wurden nur 27,69 % Ag gefunden, während die Formel 30,45 % Ag verlangt.

Versuche zur Gewinnung des Diketons $C_6H_5 — CO — CH_2$
$CH_3 — CO — CH_2$

Die Spaltung des Acetophenonacetessigäthers resp. der freien

Säure in das Diketon und Kohlensäure, welche durch folgende Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO-CH_2 \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>CH-COOH = \begin{matrix} C_6H_5-CO-CH_2 \\ | \\ CH_3-CO-CH_2 \end{matrix} + CO_2$$

ausgedrückt wird, wurde auf verschiedene Weise auszuführen versucht.

Beim Kochen mit verdünntem Alkali, sowie auch mit Barytwasser, schien die Säurespaltung vorzuwalten, es wurde viel Benzoylpropionsäure, dagegen sehr wenig ketonartige Substanz erhalten.

Durch Verseifen mit verdünntem Alkali in der Kälte wurde die freie Acetophenonacetessigsäure erhalten, dieselbe verharzte aber schon bei dem Versuch, sie durch das Bariumsalz zu reinigen.

Bei dem Versuch, die Verseifung mittelst verdünnter alkoholischer Kalilauge zu bewerkstelligen, schied sich schon in der Kälte kohlensaures Kali in reichlicher Menge aus, aber auch hier war das Diketon nicht zu fassen.

Die besten Resultate wurden bei der Verseifung des Esters durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erzielt. Der Acetophenonacetessigäther wurde etwa 10 Tage lang am Rückflusskühler mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Volum Chlorwasserstoffsäure und 2 Volumina Wasser) gekocht, wobei er sich sehr dunkel färbte. Bei dem Versuche, das Product darauf mit Wasserdämpfen überzudestilliren, ging nur sehr wenig über.

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, dunkle, harzige Oel wurde mit Barytwasser gekocht, und bei dem Ansäuern der Bariumsalzlösung mit Chlorwasserstoffsäure fiel eine flockig, krystallinische Masse aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 183° C. zeigte. Darnach war diese Substanz keine Benzoylpropionsäure. Zu einer näheren Untersuchung reichte aber die vorhandene Menge derselben nicht aus.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel wurde gesammelt

und im Vacuum im Wasserstoffstrom bei 100° C. getrocknet. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2192 gr. Substanz gaben 0,6068 gr. Kohlensäure u. 0,1266 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$
C	75,49 %	75,0 %
H	6,41 %	6,81 %

Darnach schien hier wirklich das gesuchte Diketon, wenn auch in noch nicht völlig reinem Zustande vorzuliegen. Es bildete ein dickliches, bräunlich gelbes, in verdünntem Alkali unlösliches Oel, welches sich bei dem Versuche, dasselbe im Vacuum zu destilliren, zersetzte.

Einwirkung von Reductionsmitteln auf das vermeintliche Diketon. Das Verhalten, welches die hier vorliegende und als das gesuchte Diketon aufgefasste Substanz gegen nascirenden Wasserstoff zeigte, lässt Zweifel aufkommen, ob hier wirklich das gesuchte Diketon oder das isomere Lacton vorlag.

Das vermeintliche Diketon wurde in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht. In dem Maasse, als die alkalische Reaction zunahm, färbte sich die Flüssigkeit anfangs allmälig tief braunroth, bei weiterer Einwirkung verschwand diese Farbe, und die Flüssigkeit wurde wieder farblos. Nachdem die Einwirkung vollendet, wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert. Es schieden sich weissliche Flocken aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol und durch Entfärben mittelst Thierkohle gereinigt wurden. Die Analyse dieser Substanz ergab Zahlen, welche merkwürdigerweise auf die Formel

$$C_{12}H_{10}O_3 \text{ oder } C_{12}H_{12}O_3$$

passten.

I 0,1478 gr. Substanz gaben 0,3828 gr. Kohlensäure u. 0,0712 gr. Wasser
II 0,1404 gr. Substanz gaben 0,3652 gr. Kohlensäure u. 0,700 gr. Wasser.

	Gefunden	I	II
C		70,63 %	70,23 %
H		5,35 %	5,53 %

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$
C	71,28 %	70,58 %
H	4,95 %	5,88 %

Die Substanz krystallisirt in feinen, weissen Nädelchen, welche bei 179° C. schmelzen. Nachdem die Substanz wieder erstarrt war, schmolz sie nun 10° niedriger, bei 169° C.

Sie ist eine gut charakterisirte Säure, sie löst sich leicht in verdünnten Alkalien, in kohlensaurem Alkali, in Barytwasser. Die Lösung in concentrirter Natronlauge scheidet sehr bald glänzende Nadeln des Natriumsalzes aus, welches aber in Wasser sehr leicht löslich ist.

Das Silbersalz bildet einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von weisser Farbe.

Um zu prüfen, ob die hier vorliegende Säure eine Hydroxylgruppe enthalte, wurde sie mit Essigsäureanhydrid gekocht, und der Ueberschuss desselben auf dem Wasserbad verdunstet. Der Rückstand war in Alkalien unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich, er krystallisirte daraus in schönen glänzenden Nadeln, welche bei 139° C. schmolzen.

Eine mit sehr wenig Substanz ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0942 gr. Substanz gaben 0,2558 gr. Kohlensäure u. 0,0456 gr. Wasser.

	Gefunden
C	74,05 %
H	5,37 %.

Darnach kann ein einfacher Eintritt von Acetyl nicht stattgefunden haben, es scheint gleichzeitig Wasser abgespalten zu sein. Leider reichte die vorhandene Substanz zu einer eingehenderen Untersuchung nicht aus.

Als ich mit meinen Untersuchungen soweit gediehen war, veröffentlichte Paal[1]) die Resultate, welche er bei der Einwirkung von Acetophenonbromid auf Acetessigäther erhalten hatte. Derselbe verseifte den Acetophenonacetessigäther

1) Berl. Ber. 1883, 2865.

zu Acetophenonacetessigsäure, welche er durch Kochen mit absolutem Alkohol in das Diketon und Kohlensäure spaltete. Das so erhaltene Diketon unterschied sich von der von mir erhaltenen Verbindung darin, dass es nicht mit Wasserdämpfen flüchtig war, und durch Kochen mit Wasser verändert wurde.

In einer weiteren Mittheilung[1]) zeigte Paal dann später, dass das von ihm erhaltene Diketon, das Acetophenonaceton, auf verschiedene Weise 1 Molecül Wasser abspalten könne. Bei dieser Reaction entstehen 2 isomere Körper von der Formel $C_{11}H_{10}O$, von denen er den einen als Dehydroacetophenonaceton bezeichnet. Den Anderen erkannte Paal als ein aromatisches Derivat des Furfurans, und er erklärte diese Bildung eines Furfuranabkömmlings aus dem Acetophenonaceton durch die Annahme, dasselbe gehe intermediär in einen ungesättigten zweiwerthigen Alkohol über, welcher dann Wasser abspalte. Der Körper $C_{11}H_{10}O$ wäre demnach

Phenylmethylfurfuran

und die Wasserabspaltung beim Diketon könnte in folgender Weise verlaufen:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3 =$$
$$= C_6H_5 - C(OH) = CH.CH = C(OH) - CH_3 =$$
$$= C_6H_5 - C — O — C - CH_3 + H_2O$$
$$CH - CH$$

Schliesslich zeigte Paal, dass ähnlich wie das Acetophenonaceton auch die Acetophenonacetessigsäure resp. deren Ester die Elemente des Wassers verlieren könne, und so eine ungesättigte Ketonsäure von der Formel $C_{12}H_{10}O_3$ entstehe, welche er dem Dehydroacetophenonaceton analog als

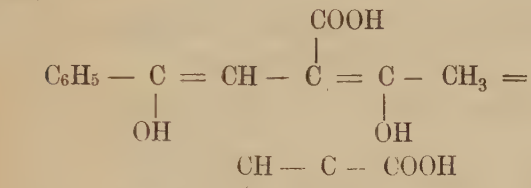
Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure

bezeichnete. Diese Verbindung erwies sich aber als nicht sehr stabil, beim Kochen mit Mineralsäuren ging sie in eine isomere beständige Säure über, welche nichts anderes als die Carbonsäure des Phenylmethylfurfurans, also

Phenylmethylfurfurancarbonsäure

1) Berl. Ber. 1884, 27.

war. Ihre Enstehung aus der ungesättigten Ketonsäure erklärt Paal durch die Annahme, dass bei der Behandlung mit Säuren Wasser addirt werde und gleichzeitig die Gruppe $CO - CH_2$ in die Gruppe $COH = CH$ übergehe, worauf die Elemente des Wassers wieder austräten, wie folgende Gleichung zeigt:



$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & COOH & & & & \\ & & & & | & & & & \\ C_6H_5 - & C & = & CH - & C & = & C & - & CH_3 = \\ & | & & & & & | & & \\ & OH & & & & & OH & & \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH - C - COOH \\ \| \qquad\qquad \| \\ C_6H_5 - C - O - C - CH_3 + H_2O. \end{array}$$

Auf dieselbe Weise erklärt sich auch die oben schon erwähnte Bildung der Dimethylfurfurancarbonsäure aus dem Acetonacetessigäther.

In Folge der Veröffentlichung einer Notiz[1]) über meine Untersuchungen hat nun Paal auch meine Versuche wiederholt und kommt zu folgender Erklärung der von mir erhaltenen Resultate:

Die von mir beim Kochen des Acetophenonacetessigäthers mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene Substanz ist nicht das Diketon, sondern ein Gemisch von

Phenylmethylfurfurancarbonsäureäthylester

und

Phenylmethylfurfuran,

welches bei einem bestimmten Mischungsverhältniss ganz wohl Zahlen geben kann, welche der Zusammensetzung des Acetophenonacetons entsprechen.

Die von mir durch Behandeln des vermeintlichen Diketons mit Natriumamalgam erhaltene Säure erklärt Paal für identisch mit der von ihm erhaltenen

Phenylmethylfurfurancarbonsäure,

indem er ihre Bildung daraus erklärt, dass das Natrium-

1) Berl. Ber. 1884, 66.

amalgam nicht als solches, sondern als alkoholisches Natron einfach verseifend auf den Ester eingewirkt habe.

Wie ich schon eingangs erwähnt, brach ich in Folge der Paal'schen Veröffentlichung meine Versuche in dieser Richtung ab.

Einwirkung von Phenylbromessigester auf Acetessigäther.

Die den Ausgangspunkt für die hier folgenden Versuche bildende

Phenylessigsäure $C_6H_5.CH_2.COOH$

wurde nach der Angabe von Mann[1]) dargestellt, und ist diese Methode sehr zu empfehlen, da sie es ermöglicht, in kurzer Zeit grössere Mengen Phenylessigsäure sich zu bereiten. Aus 500 gr. Benzylchlorid wurden 300 gr. durch das Natriumsalz und dann nochmals durch das Calciumsalz gereinigte Phenylessigsäure gewonnen.

Die Bromirung geschah durch langsames Eintropfen der berechneten Menge Brom in die geschmolzene und auf 130—140° C. erhitzte Phenylessigsäure. Die so gewonnene rohe

Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.COOH$

wurde mit Petroleumäther gewaschen und anfangs nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Bei den späteren Versuchen stellte sich das nochmalige Umkrystallisiren als unnöthig heraus, und wurde die nur mit Petroleumäther gewaschene Säure direct verwandt.

Die Aetherificirung der Phenylbromessigsäure geschah durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas in die alkoholische Lösung und Ausfällen des Esters mittelst Wasser.

Durch Einwirkung von

Phenylbromessigester $C_6H_5\,CHBr\,COOC_2H_5$

auf Natracetessigester hat schon Rügheimer[2])

Phenylacetbernsteinsäureester

1) Berl. Ber. 1881, 1645.
2) Berl. Ber. 1881, 430.

erhalten. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHBrCOOC_2H_5 + CH_3COCHNaCOOC_2H_5 =$$
$$NaBr + \begin{array}{l} C_6H_5 - CH - COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ CH_3 - CO - CH - COOC_2H_5 \end{array}$$

Rügheimer untersuchte den Phenylacetbernsteinsäureester nicht näher sondern verwandte das erhaltene Rohproduct direct zur Darstellung von Phenylbernsteinsäure.

Es schien mir daher wünschenswerth, zuerst den Phenylacetbernsteinsäureester etwas näher zu charakterisiren, und dann zu versuchen, durch Abspaltung von Kohlensäure aus ihm die gewünschte

Ketonsäure $\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - COOH \\ \qquad\quad | \\ CH_3 - CO - CH_2 \end{array}$

zu erhalten. Diese Ketonsäure hoffte ich, wie ich in der Einleitung schon erwähnt, durch Oxydation in ein

Diketon $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_3$

überzuführen.

Da dasselbe gleichzeitig auf anderem Wege von Fischer und Kuzel[1]) erhalten wurde, gab ich diese Oxydationsversuche auf, und will ich an dieser Stelle nur nochmals auf das schon oben darüber Gesagte hinweisen.

Statt dessen untersuchte ich nun die Producte der Einwirkung von Reductionsmitteln auf den Phenylacetbernsteinsäureester und die Ketonsäure.

Neutraler Phenylacetbernsteinsäurester

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ CH_3 - CO - CH - COOC_2H_5 \end{array}$$

Derselbe wird durch Einwirkung äquivalenter Mengen Phenylbromessigester, Natriumalkoholat und Acetessigäther in alkoholischer Lösung auf einander erhalten. In der Kälte tritt keine Einwirkung ein, erst beim Erwärmen erfolgt die Ab-

1) Berl. Ber. 1883, 2239.

scheidung von Bromnatrium. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte. Nachdem der überschüssige Alkohol durch Abdestilliren entfernt, wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, bis alles Bromnatrium in Lösung gegangen, und der gebildete Phenylacetbernsteinsäureester aus der wässrigen Flüssigkeit mit Aether extrahirt.

Als die wässrige Flüssigkeit darnach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert wurde, schied sich noch ein gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches sich später als

der saure Phenylacetbernsteinsäureester

erwies.

Dieses Auftreten des sauren Esters ist auf eine partielle Verseifung des schon gebildeten neutralen Esters zurück zuführen, dieselbe konnte aber sehr eingeschränkt werden, wenn man den Phenylbromessigester und das Natriumalkoholat portionsweise dem Acetessigäther zusetzt und jedes Mal erst so lange kochte, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden war.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers den rohen neutralen Phenylacetbernsteinsäureester als schwach gelb gefärbten Krystallbrei. Durch Waschen desselben mit Petroleumäther gelang es, die Krystalle von dem anhaftenden Oele zu befreien. Nach dem Abpressen wurden sie einige Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, und so der neutrale *Phenylacetbernsteinsäureester* in vollkommen reinem Zustand erhalten.

So gut die Ausbeute an rohem Phenylacetbernsteinsäureester ist, (man erhält fast die theoretisch berechnete Menge), so ist es mir doch nie gelungen, die ganze Menge krystallisirt zu erhalten, fast zwei Drittel des Rohproducts blieben immer in flüssigem Zustande. Geringe Mengen von Verunreinigungen, noch aus der Phenylbromessigsäure stammend, mögen die Ursache davon sein.

Ein Versuch, diese flüssigen Theile des Esters durch

Destillation zu reinigen, gelang nicht. Das Thermometer stieg schnell auf 230⁰ C., langsamer auf 270⁰ C., darüber hinaus trat Zersetzung ein.

Die Analyse des einige Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirten, im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten neutralen Phenylacetbernsteinsäureesters gab folgende Zahlen:

0,1530 gr. Substanz gaben 0,3654 gr. Kohlensäure u. 0,0954 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_5$
C	65,13 %	65,75 %
H	6,92 %	6,85 %

Der neutrale Phenylacetbernsteinsäureester krystallisirt in rechtwinkligen, durchsichtigen, dünnen Tafeln, welche bei 75—76⁰ C. schmelzen.

Saurer Phenylacetbernsteinsäureester.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5 - CH - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - CO - CH - COOH. \end{array}$$

Derselbe wird, wie schon oben erwähnt, stets in geringer Menge neben dem neutralen Ester erhalten. Das anfänglich einen gelben Krystallbrei bildende Produkt wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Entfärben mit Thierkohle gereinigt. Die Analyse des so gereinigten Esters ergab folgende Zahlen:

I. 0,2248 gr. Substanz gaben 0,5230 gr. Kohlensäure u 0,1268 gr. Wasser.
II. 0,2044 gr. Substanz gaben 0,4754 gr. Kohlensäure u. 0,1166 gr. Wasser.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$
C	63,43 %	63,40 %	63,63 %
H	6,26 %	6,33 %	6,66 %

Der saure Phenylacetbernsteinsäureester krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 132.5⁰ C. schmelzen.

Der Versuch, das Bariumsalz des sauren Esters zu erhalten, gelang nicht. Der saure Ester wurde in siedendem Wasser gelöst, und Barytwasser zugesetzt. Es trat sofort

Zersetzung ein, was sich durch Abscheidung von kohlensaurem Baryt kund gab.

Um nachzuweisen, dass dem vorliegenden sauren Phenylacetbernsteinsäureester wirklich die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-CO-CH-COOH \end{array}$$

zukomme, wurde folgender Versuch angestellt:

Ebenso wie nämlich die Acetessigsäure beim Erhitzen Kohlensäure abspaltet und Aceton giebt, nach der Gleichung:

$$CH_3-CO-CH_2-COOH = CH_3-CO-CH_3 + CO_2$$

musste der saure Phenylacetbernsteinsäureester, wenn er wirklich analog der obigen Formel constituirt ist, beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und in den Aethylester der Ketonsäure übergehen, welche, wie weiter unten behandelt werden soll, durch Verseifung sowohl des neutralen, wie auch des sauren Phenylacetbernsteinsäureesters entsteht. Folgende Gleichung versinnlicht den Vorgang:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COO\,C_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3-CO-CH-COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-CH-COO\,C_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3-CO-CH_2 \end{array} + CO_2$$

Der Versuch hat die gemachte Annahme bestätigt.

Eine Probe des sauren Phenylacetbernsteinsäureesters wurde in einem mit aufgesetztem Kühlrohr versehenen Reagensrohr vorsichtig im Schwefelsäurebad erhitzt. Nachdem die Substanz geschmolzen, begann bei 150–160° C. die Kohlensäureentwickelung. Die Temperatur wurde allmählich auf 200° C. gesteigert, um die Kohlensäureabspaltung vollkommen zu Ende zu führen. Das Spaltungsproduct wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge verseift. Nachdem die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, wurde die gebildete Säure mit Aether ausgeschüttelt, und die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle gaben sich durch ihren Schmelzpunkt wirklich als die unten näher zu beschreibende Ketonsäure zu erkennen. Damit war die Annahme, dass der saure Phenylacetbernsteinsäureester analog der für ihn angenommenen Formel constituirt sei, bestätigt.

Isomerer saurer Phenylacetbernsteinsäureester.

$$C_6H_5 - CH - COOH$$
$$|$$
$$CH_3 - CO - CH - COO\,C_2H_5.$$

Da der eine saure Phenylacetbernsteinsäureester vorlag, war es von Interesse, zu versuchen, auch den ihm isomeren darzustellen, welchem die Formel

$$C_6H_5 - CH - COOH$$
$$|$$
$$CH_3 - CO - CH - COO\,C_2H_5$$

gegeben werden musste, wenn für den ersten die Formel

$$C_6H_5 - CH - COO\,C_2H_5$$
$$|$$
$$CH_3 - CO - CH - COOH$$

angenommen wird.

Es lag nahe, die Gewinnung dieses isomeren sauren Phenylacetbernsteinsäureesters durch Einwirkung des Natriumsalzes der Phenylbromessigsäure auf Natracetessigäther zu versuchen, eine Reaction, welche man durch folgende Gleichung ausdrücken kann:

$$C_6H_5 - CHBrCOONa + CH_3 - CO - CHNa - COO\,C_2H_5 =$$
$$= Na\,Br + C_6H_5 - CH - COO\,Na$$
$$|$$
$$CH_3 - CO - CH - COO\,C_2H_5$$

Gelang die Synthese des sauren Esters auf diesem Wege, so war damit vielleicht eine neue allgemeine Methode zur Darstellung saurer Ester gegeben. Bis jetzt ist meines Wissens wenigstens eine derartige Reaction mit Salzen substituirter Säuren noch nicht ausgeführt. Der Erfolg entsprach hier vollständig der Erwartung, die Bildung des sauren Esters ging glatt und leicht vor sich, so dass es wohl nicht ohne Interesse wäre, zu prüfen, ob diese Methode allgemein zur Darstellung anderer saurer Ester anzuwenden ist.

Eine abgewogene Menge Phenylbromessigsäure wurde in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge Natriumalkoholat versetzt. Sofort schied sich das gebildete phenylbromessigsaure Natrium aus, löste sich aber wieder beim Zusatz der entsprechenden Menge Natracetessigäther.

Es wurde erhitzt, wobei reichliche Abscheidung von Bromnatrium erfolgte. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols, wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, bis alles Bromnatrium gelöst, und mit Aether ausgeschüttelt, um etwa noch unangegriffenen Acetessigäther zu entfernen. Nun wurde die wässrige Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, wobei sich der gebildete saure Phenylacetbernsteinsäureester als gelbes Oel abschied, welches bald krystallinisch erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde er gereinigt. Die Ausbeute an saurem Ester war eine ganz befriedigende, sie betrug stets 50—60 % der theoretischen Menge. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,1866 gr. Substanz gaben 0,4332 gr. Kohlensäure u. 0,1090 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$
C	63,31 %	63,63 %
H	6,43 %	6,66 %

Der isomere saure Phenylacetbernsteinsäureester krystallisirt in dünnen, blendend weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 128° C. schmelzen.

Silbersalz des isomeren sauren Esters.

$$C_6H_5— CH— COO\ Ag$$
$$|$$
$$CH_3— CO— CH— COO\ C_2H_5.$$

Zu seiner Gewinnung wurde der saure Ester in Ammoniak gelöst, sodass die Lösung noch eben schwach sauer blieb, und kochend mit Silbernitrat versetzt, bis das Silbersalz sich auszuscheiden begann. Dasselbe wurde dann nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das Silbersalz scheidet sich in blendend weissen körnigkrystallinischen Massen aus, und ist sehr beständig. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1194 gr. Substanz gaben 0, 0346 gr. Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_5Ag$
Ag	29,06 %	29,10 %.

Es wurde auch versucht, ob dieser saure Phenylacet-

bernsteinsäureester, wie der erste, in der Hitze Kohlensäure abspalte, was er nach der über seine Constitution gemachten Annahme nicht durfte. In der That war beim Erhitzen desselben bis über 180° C. keine Kohlensäureabspaltung nachzuweisen; dieselbe trat erst ein, als die wässrige Lösung des Esters mit Barythydrat gekocht wurde. Bariumcarbonat schied sich ab, und die Lösung enthielt jetzt das Bariumsalz der Phenyllävulinsäure.

Phenylacetbernsteinsaures Kali

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\ CH-\ COO\ K \\ \quad\quad\quad\ | \\ CH_3-\ CO-\ CH-\ COO\ K. \end{array}$$

Dasselbe scheidet sich bei der Verseifung des neutralen Phenylacetbernsteinsäureesters mit alkoholischem Kali aus der alkalischen Flüssigkeit in schönen glänzenden Nadeln aus.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2370 gr. Substanz gaben 0,1352 K_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5K_2$
K	25,57 %	25,00 %

Es ist in Alkohol sogut wie unlöslich, dagegen in Wasser ziemlich leicht löslich.

Verseifung des Phenylacetbernsteinsäureesters.

Während Rügheimer[1]) den Phenylacetbernsteinsäureester durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge zu Phenylbernsteinsäure zersetzte, kam es mir darauf an, grade diese Zersetzung zu vermeiden und durch Abspaltung einer Carboxylgruppe zu der

Ketonsäure $\begin{array}{l} C_6H_5-\ CH-\ COOH \\ \quad\quad\quad\ | \\ CH_3-\ CO-\ CH_2 \end{array}$

zu gelangen, welche als Phenyllävulinsäure, also als α-Phenylacetopropionsäure aufzufassen ist.

Die Verseifung des Phenylacetbernsteinsäureesters zu

1) Berl. Ber. 1881, 430

der gesuchten Ketonsäure gelingt sowohl durch Kochen mit Barytwasser, als auch durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure.

Eine Portion neutralen Phenylacetbernsteinsäureesters wurde 2—3 Tage mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Volum Chlorwasserstoffsäure und 2 Volumina Wasser) gekocht, bis der Ester vollständig verschwunden, was die Beendigung des Verseifungsprocesses anzeigte. Die saure Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, und die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Eine andere Portion neutralen Phenylacetbernsteinsäureesters wurde längere Zeit mit Barytwasser gekocht, und so lange immer von Neuem Barytwasser zugesetzt, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen noch alkalische Reaction zeigte. Es hatte sich viel kohlensaurer Baryt abgeschieden, welcher sammt dem durch Kohlensäure gefällten in der Lösung vorhandenen überschüssigen Baryt abfiltrirt wurde. Die Flüssigkeit, welche die Ketonsäure als Bariumsalz enthalten musste, wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die aus der Aetherlösung zurückbleibenden Krystalle wurden auch hier wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Von den folgenden Analysen beziehen sich I und II auf das Zersetzungsproduct durch Chlorwasserstoffsäure, und III auf dasjenige mittelst Barytwassers.

I. 0,1896 gr. Substanz gaben 0,4742 gr. Kohlensäure u. 0,1112 gr. Wasser.
II. 0,2904 gr. Substanz gaben 0,7282 gr. Kohlensäure u. 0,1708 gr. Wasser.
III. 0,3424 gr. Substanz gaben 0,8586 gr. Kohlensäure u. 0,1974 gr. Wasser.

	Gefunden I	II	III
C	68,20 %	68,32 %	68,39 %
H	6,51 %	6,53 %	6,40 %

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$

C	68,75 %
H	6,25 %.

Bei den weiteren Darstellungen der Ketonsäure wurde die Verseifung stets durch Kochen mit Barytwasser bewirkt.

Auch ist zu bemerken, dass ebenso wie der neutrale, so auch die beiden sauren Phenylacetbernsteinsäureester bei der Verseifung mit Barytwasser resp. Chlorwasserstoffsäure unter Kohlensäureabspaltung in die Ketonsäure übergehen.

Ketonsäure, Phenyllaevulinsäure, α-Phenylacetopropionsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - CH - CH_2 \end{array}$$

Dieselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen grossen, gefiederten, zu Büscheln sich vereinigenden Blättchen, welche bei 126° C. schmelzen. In Alkohol, Aether und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Zu ihrer näheren Charakterisirung wurden folgende Salze und der Methyläther derselben dargestellt.

Die Calcium- und Bariumsalze der Phenyllävulinsäure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Das Silbersalz $\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - COO\ Ag \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - CO - CH_2 \end{array}$

Dasselbe, durch Fällung der Calciumsalzlösung mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weissen, flockigen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Niederschlag.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salze, gab folgenden Silbergehalt:

0,2384 gr. Substanz gaben 0,0868 gr. Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3Ag$
Ag	36,40 %	36,12 %

Das Zinksalz ist für die Ketonsäure vorzugsweise charakteristisch. Zur Darstellung desselben wurde die Ketonsäure in verdünntem Ammoniak gelöst, sodass die Lösung noch schwach sauer reagirte, eine concentrirte Lösung von Zinkacetat zugefügt, aufgekocht und abfiltrirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Zinksalz in langen, feinen weissen Nadeln aus, welche nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden.

Die Analyse ergab für dasselbe die Formel:

$$\left\{\begin{array}{l} \quad C_6H_5- CH- COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3- CO- CH_2 \end{array}\right\}_2 Zn + {}_2\, H_2O.$$

0,3278 gr. Substanz verloren bei 120° C. 0,0252 gr. Wasser
0,3026 gr. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben 0,0563 gr. ZnO.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_6Zn + {}_2H_2O$
Zn	14,90 %	14,52 %
H_2O	7,68 %	7,45 %

Das Kupfersalz, durch Umsetzung des Calciumsalzes mit $Cu(NO_3)_2$ erhalten, ist ein in Wasser unlöslicher, grünlicher, krystallinischer Niederschlag. In heissem Alkohol ist dies Salz löslich.

Eisenchlorid erzeugt eine braune, Bleinitrat eine weisse Fällung.

Methyläther der Ketonsäure $C_6H_5- CH- COO\ CH_3$

$$\begin{array}{l} C_6H_5- CH- COO\ CH_3 \\ \qquad\quad\ \ | \\ CH_3- CO- CH_2 \end{array}$$

Um den Methyläther der Ketonsäure zu erhalten, wurde das Silbersalz derselben mit einem Ueberschuss von Jodmethyl behandelt. Nach längerem Stehen wurde das überschüssige Jodmethyl weggedunstet und der gebildete Ketonsäuremethyläther mit Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde im Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunstet, und die so erhaltenen Krystalle nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1502 gr. Substanz gaben 0,3854 gr. Kohlensäure u. 0,0948 gr. Wasser.

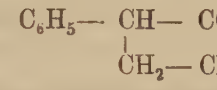
	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$
C	69,97 %	69,90 %
H	6,99 %	6,79 %

Der Methyläther krystallisirt in anscheinend monoclinen Säulen und schmilzt bei 71° C.

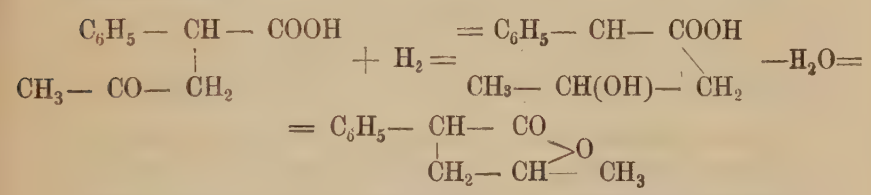
Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Ketonsäure und den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester.

Es musste von Interesse sein, sowohl die Ketonsäure, als auch den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester in Bezug auf ihr Verhalten gegen Reductionsmittel zu prüfen.

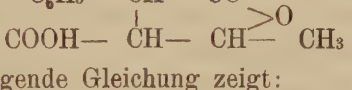
Aus der ersteren Verbindung musste ein *Lacton* entstehen von der Formel:



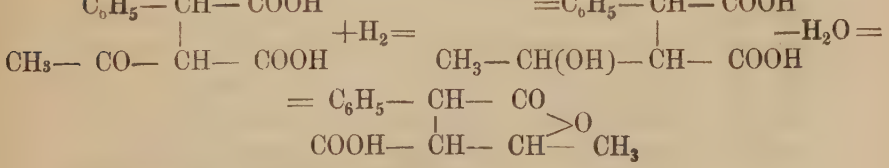
und die Ueberführung der Ketonsäure durch Wasserstoffaddition in das Lacton lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Aus dem neutralen Phenylacetbernsteinsäureester müsste durch Wasserstoffaddition *die Lactonsäure*



entstehen, wie folgende Gleichung zeigt:



Es gelang mir, beide Verbindungen zu erhalten.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Ketonsäure.

Es wurde hier folgendermaassen operirt:

Etwa 5 gr. Ketonsäure wurden in Wasser suspendirt und längere Zeit in der Kälte mit einem Ueberschuss von

Natriumamalgam behandelt. Als die Reaction zu Ende geführt schien, was sich durch starke Wasserstoffentwickelung in der Flüssigkeit kund gab, wurde diese mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wurde mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, um das gebildete Lacton von etwa noch nicht umgewandelter Ketonsäure zu trennen, und die alkalische Flüssigkeit wieder mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb jetzt das Lacton in vollkommen reinem Zustande.

Das so erhaltene Lacton bildet eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines Lactons besitzt. Es löst sich leicht in Alkali und Wasser, ist dagegen in kohlensaurem Alkali unlöslich.

Zu seiner näheren Charakterisirung wurden das Barium- Calcium- und Silbersalz der zugehörigen Oxysäure dargestellt.

Das Bariumsalz. Das Lacton wurde in Barytwasser gelöst, und, nachdem der überschüssig gelöste Baryt mittelst Kohlensäure entfernt, die Bariumsalzlösung auf dem Wasserbad eingedampft. Die Lösung lässt sich aber bis zur Syrupsdicke concentriren, ohne dass das Bariumsalz sich ausscheidet. Das Bariumsalz ist darnach in Wasser leicht löslich; auch in Alkohol löst es sich leicht auf.

Das Calciumsalz wurde auf ähnliche Weise, wie das Bariumsalz, erhalten. Das Lacton wurde mit Kalkmilch gekocht, bis die Flüssigkeit andauernd alkalisch reagirte, der überschüssig gelöste Kalk mittelst Kohlensäure entfernt, und die Kalksalzlösung auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich dasselbe in krystallinischen Krusten abschied.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3-CH(OH)-CH_2 \end{array}\right\}_2 Ca + {}_1H_2O.$$

0,633 gr. Substanz verloren bei 120° C. 0,0268 gr. Wasser
0,200 gr. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben 0,0340 gr. CaO.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6Ca + 1\,H_2O$
Ca	9,68 %	9,39 %
H_2O	4,23 %	4,05 %.

Das Silbersalz $C_6H_5-CH-COO\,Ag$ / $CH_3-CH(OH)-CH_2$ wurde durch Fällen einer concentrirten Calciumsalzlösung mit Silbernitrat erhalten. Es bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher sowohl in Wasser, als auch in Alkohol sehr leicht löslich ist.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

0,1656 gr. Substanz gaben 0,2648 gr. Kohlensäure, 0,0684 gr. Wasser und 0,0588 gr. Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Ag$.
C	43,61 %	43,85 %
H	4,57 %	4,31 %
Ag	36,50 %	35,87 %

Bislang ist stillschweigend angenommen, dass die für die Ketonsäure aufgestellte Formel

$$C_6H_5-CH-COOH$$
$$CH_3-CO-CH_2$$

die ihrer Constitution wirklich entsprechende sei, Apriori lassen sich aber doch 2 Formeln für die Ketonsäure aufstellen, nämlich

I $C_6H_5-CH-COOH$ / $CH_3-CO-CH_2$ und

II $C_6H_5-CH_2$ / $CH_3-CO-CH-COOH$.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass ihre Constitution durch erstere Formel ausgedrückt wird, für sie spricht die Beständigkeit der Säure, und ihre Bildungsweise, welche ganz derjenigen der Lävulinsäure oder β-Acetopropionsäure

aus Acetbernsteinsäureester entspricht, wie folgende Formeln zeigen:

$$CH_3-CO-CH<\begin{matrix}CH_2-COOC_2H_5\\COO-C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O =$$

$$= CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH + CO_2 + 2C_2H_5.OH.$$

$$\begin{matrix}C_6H_5-CH-COOC_2H_5\\|\\CH_3-CO-CH-COOC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O =$$

$$\begin{matrix}C_6H_5-CH-COOH\\|\\CH_3-CO-CH_2\end{matrix} + CO_2 + 2C_2H_5.OH.$$

Dem entsprechend liefert auch die vorliegende Ketonsäure bei der Reduction ein beständiges Lacton, ebenso wie die Lävulinsäure das Valerolacton.[1])

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester.

Ebenso wie aus der Ketonsäure bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff

das Lacton $C_6H_5-\begin{matrix}CH-CO\\|\\CH_2-CH\end{matrix}>O$ CH_3

enstand, musste der neutrale Phenylacetbernsteinsäureester bei gleicher Behandlung *eine Lactonsäure* von der Formel

$$\begin{matrix}C_6H_5-CH-CO\\|\\COOH-CH-CH\end{matrix}>O \quad CH_3$$

ergeben, welche Annahme auch durch den Versuch bestätigt wurde.

Etwa 10 gr. neutralen Phenylacetbernsteinsäureesters wurden in alkoholischer Lösung andauernd mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam behandelt, wobei die Flüssigkeit mit Essigsäure stets neutral oder nur schwach alkalisch gehalten wurde. Bei den späteren Darstellungen unterblieb der Zusatz der Essigsäure. Als sich die Beendigung der Reaction durch starke Wasserstoffentwickelung kund gab, wurde der überschüssige Alkohol abdestillirt, der Rückstand

1) Annalen 208, 106.

mit Wasser aufgenommen und mit Aether extrahirt, um etwa noch vorhandenen unangegriffenen Ester zu entfernen. Zusatz von Chlorwasserstoffsäure schied dann die Lactonsäure in gelben Oeltropfen aus.

Zur weiteren Reinigung wurde das gelbe Oel kalt in kohlensaurem Kali gelöst, und die alkalische Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Der neutrale Ester konnte bei der durch das bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entstehende alkoholische Natron erfolgten Verseifung, theilweise auch Kohlensäure abgespalten haben und in Ketonsäure übergegangen sein. Diese war dann durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in das Lacton übergegangen und befand sich als Verunreinigung bei der Lactonsäure, welche sie in flüssigem Zustand erhielt.

Wirklich entzog der Aether der alkalischen Flüssigkeit eine geringe Menge des Lactons, und die Lactonsäure fiel beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure jetzt in weissen Flocken aus. Sie wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem, siedenden Alkohol gereinigt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I 0,1332 gr. Substanz gaben 0,3178 gr. Kohlensäure u. 0,0712 gr. Wasser.
II. 0,1214 gr. Substanz gaben 0,2914 gr. Kohlensäure u. 0,0638 gr. Wasser.

	Gefunden I	II		Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$
C	65,06 %	65,40 %	C	65,45 %
H	5,93 %	5,76 %	H	5,45 %.

Die Lactonsäure krystallisirt in kleinen, dünnen, viereckigen Blättchen, welche bei 167,5° C. schmelzen.

Zu ihrer näheren Charakterisirung wurden folgende Salze derselben dargestellt:

Das Bariumsalz wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung der Lactonsäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt erhalten. Es ist nicht charakteristisch, in Wasser und ebenso in Alkohol sehr leicht löslich.

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Silbernitrat als weisser, aufgequollener Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Bei der Analyse wurde der Silbergehalt etwas zu hoch gefunden. Bei der leichten Löslichkeit des Silbersalzes konnte es nicht vollkommen rein ausgewaschen werden, und so war das gefundene Silber durch etwas Bariumcarbonat verunreinigt.

Das Calciumsalz

$$Ca\left\{\begin{array}{l} C_6H_5-\ CH-\ CO \\ \qquad\qquad\ \ | \qquad\quad >O \\ OOC-\ CH-\ CH-\ CH_3 \end{array}\right\}2.$$

Die Lactonsäure wurde in wässriger Lösung audauernd mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk gekocht und, nachdem der überschüssige kohlensaure Kalk abfiltrirt, die Calciumsalzlösung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Das Calciumsalz fällt so in undeutlich krystallinischen Krusten aus, ist in Wasser bedeutend schwerer löslich, als das Bariumsalz.

Die Analyse des bei 120° C. getrockneten Salzes gab folgende Zahl:

0,2257 gr Substanz gaben 0,0272 CaO.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_8Ca$
Ca	8,59 %	8,37 %

Aus diesem Calciumsalz das Silbersalz zu erhalten gelang nicht, da letzteres ja in Wasser löslich ist, und, wegen der Schwerlöslichkeit des Calciumsalzes in Wasser, keine hinreichend concentrirte Lösung desselben erhalten werden konnte, um daraus mit Silbernitrat das Silbersalz auszufällen.

Jetzt wurde versucht auch Salze der zweibasischen Oxysäure

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5-\ CH-\ COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \\ CH_3-\ CH(OH)-\ CH-\ COOH \end{array}$$

zu erhalten.

Das Bariumsalz. Die Lactonsäure wurde in der Wärme in Barytwasser gelöst, das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt, und die Bariumsalzlösung auf dem

Wasserbade eingedampft. Bei ziemlicher Concentration zersetzte sich das Bariumsalz und die Flüssigkeit zeigte nun alkalische Reaction.

Darnach zeigt die zweibasische Oxysäure hier gleiches Verhalten wie die Diaterebilensäure, bei welcher Roser[1]) dasselbe nachgewiesen hat.

Beim Kochen der Lactonsäure mit Barythydrat hatte sich das Salz der zweibasischen Oxysäure gebildet, beim Eindampfen der Lösung trat Lactonbindung ein, es bildete sich theilweise Bariumsalz der einbasischen Lactonsäure, der andere Theil des Baryts wurde frei, welcher die alkalische Reaction der Flüssigkeit verursachte.

Das Silbersalz $C_6H_5-CH-COO\,Ag$

$CH_3-CH(OH)-CH-COO\,Ag$

Die Lactonsäure wurde in siedendem Wasser gelöst einige Stunden mit einem Ueberschuss von Kalkmilch gekocht. Nachdem der überschüssig gelöste Kalk mit Kohlensäure abgeschieden, wurde das Silbersalz durch Umsetzung des gebildeten Calciumsalzes mit Silbernitrat ausgefällt.

Es bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, dessen Analyse folgenden Silbergehalt ergab:

0,1250 gr. Substanz gaben 0,0590 gr. Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ag$
Ag	47,20 %	47,78 %

Um den Uebergang der zweibasischen Oxysäure in die einbasische Lactonsäure nachzuweisen, wurde endlich noch folgender Versuch angestellt:

Es wurden 0,7314 gr. Lactonsäure in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Natronhydrat, mit 0,427 gr. NaOH versetzt und jetzt eine Stunde gekocht. Der Ueberschuss an Alkali wurde darauf mit Schwefelsäure zurück-

1) Annalen 220, 262.

titrit, wozu 0,215 gr. H_2SO_4 entsprechend 0,1755 gr. NaOH verwandt wurden. Demnach waren

0,2515 gr. NaOH

an organische Säure gebunden, während sich

0,266 gr. NaOH

für das Salz der zweibasischen Oxysäure berechnen.

Nun wurde die Flüssigkeit so lange von Neuem gekocht, bis die weinrothe Farbe derselben in Blau umschlug. Es wurde wieder mit Schwefelsäure zurücktitrirt bis zur weinrothen Farbe, dann von Neuem gekocht, und mit dem Zurücktitriren und Kochen so lange fortgefahren, bis die weinrothe Farbe der Flüssigkeit nach längerem Kochen nicht mehr verschwand, ein Beweis, dass jetzt alles Salz der zweibasischen Oxysäure in Salz der einbasischen Lactonsäure übergegangen war. Zum Zurücktitriren wurden im Ganzen verbraucht 0,1425 gr. H_2SO_4 entsprechend 0,1163 gr. NaOH. Darnach waren jetzt nur noch

0,1352 gr. NaOH

an organische Säure gebunden, während sich

0,133 gr. NaOH

für das Natriumsalz der einbasischen Lactonsäure berechnen. Demnach waren

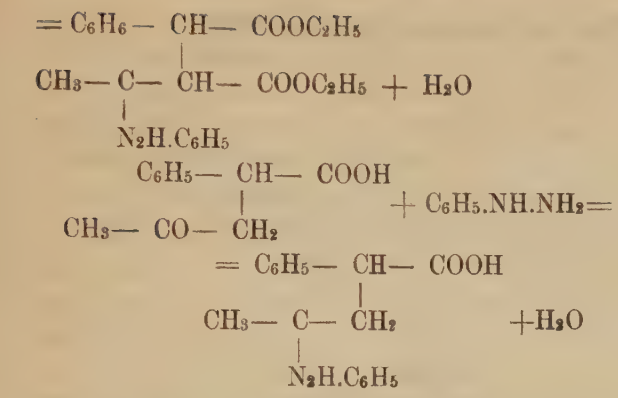
98,3 %

des Salzes der zweibasischen Oxysäure in Salz der einbasischen Lactonsäure übergeführt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester und die Phenyllaevulinsäure.

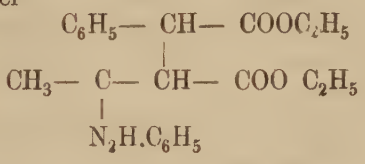
Sowohl der neutrale Phenylacetbernsteinsäureester als auch die Phenyllävulinsäure lässt in dem Verhalten gegen Phenylhydrazin ihre Ketonnatur erkennen. In beiden Verbindungen treten unter Abspaltung eines Molecüls Wasser Phenylhydrazinreste an die Stelle der Carbonylsauerstoffe, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOC_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_5NH.NH_2 =$$



Phenylhydrazin und neutraler Phenylacetbernsteinsäureester.

Der neutrale Ester wurde in Alkohol gelöst, etwas Wasser zugesetzt, mit Essigsäure angesäuert und ein kleiner Ueberschuss von Phenylhydrazin in Eisessiglösung zugesetzt. Nachdem man aufgekocht hatte, fiel das Einwirkungsproduct in glänzend weissen dünnen Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel



stimmten.

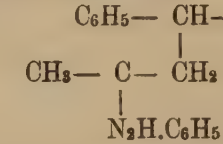
0,3004 gr. Substanz gaben 20,8 cbcm. N bei 19°C.u.752,5 mm. Baromterstand.
0,1854 gr. Substanz gaben 0,4660 gr. Kohlensäure und 0,1200 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_4$
C	68,55%	69,10%
H	7,17%	6,81%
N	7,87%	7,33%

Die Verbindung krystallisirt in schiefwinkligen dünnen Täfelchen, deren Schmelzpunkt bei 149° C. liegt. Sie zersetzt sich unter der Einwirkung des Lichts anscheinend sehr schnell, woraus sich auch wohl die nicht genau stimmenden Zahlen der Analyse erklären.

Phenylhydrazin und Phenyllävulinsäure.

Die Phenyllävulinsäure wurde in verdünntem Alkohol gelöst, Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zugesetzt und aufgekocht. Erst auf Wasserzusatz fiel das Einwirkungsproduct aus, und wurde dasselbe zur Reinigung nochmals in Alkohol heiss gelöst und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Die Analyse ergab für die Verbindung die Formel:



Es wurde hier eine Stickstoffbestimmung nur als hinreichend erachtet, welche folgende Zahl ergab:

0,2687 gr. Substanz gaben 23,2 cbcm. N bei 13° C. u. 749 mm. Baromterstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N	9,78%	9,92%

Das Product fällt in gelblichweissen Flocken aus, welche aus einem Filz feiner Nädelchen bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 141° C. Ebenso wie die Phenylhydrazinverbindung des neutralen Phenylacetbernsteinsäureesters scheint sich auch die hier vorliegende Verbindung unter der Einwirkung des Lichts sehr schnell zu zersetzen, indem sie sich dunkelbraun färbt.

Die hier erhaltenen Verbindungen entsprechen ganz denjenigen, welche Knorr[1]) als Product der ersten Reactionsphase bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigäther und Derivate desselben erhalten hat.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Ketonsäuren ist noch sehr wenig untersucht. Abgesehen von Böttingers sehr ausführlichen Arbeit über die Brenztraubensäure, ist nur die Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther eingehender

1) Berl. Ber. 1883, 2597.

untersucht, zuletzt von Duisberg[1]). Derselbe erhielt dabei eine Verbindung welche er

Paramidoacetessigester

nannte, und welche sich als identisch mit einer schon früher von Precht[2]) erhaltenen Verbindung erwies.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester lag die Annahme am nächsten, dass einfach Alkohol abgespalten und das Diamid der Phenylacetbernsteinsäure gebildet würde, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array} + 2\,NH_3 = \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CONH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_3-CO-CH-CONH_2 \end{array} + 2\,C_2H_5.OH$$

Die eben erwähnte Arbeit von Duisberg hat aber schon gezeigt, dass vor Allem die Keton-Carbonylgruppe in die Reaction eintritt. Darnach war es sehr wahrscheinlich, dass die Reaction auch hier nicht so einfach verlaufen würde, wie oben angenommen. Wenn auch hier die Keton-Carbonylgruppe zuerst mit dem Ammoniak in Reaction trat, musste folgende Verbindung entstehen:

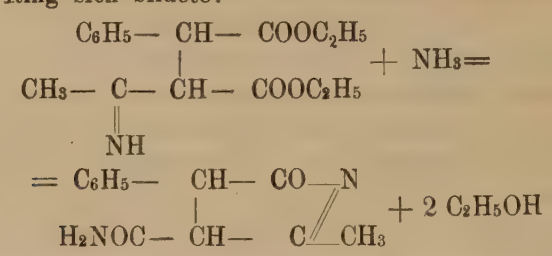
$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array} + NH_3 =$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ CH_3-C-CH-COOC_2H_5 \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad NH \end{array} + H_2O$$

Hierbei blieb aber wahrscheinlich die Reaction nicht stehen, sondern bei weiterer Einwirkung konnte das zum Carbonyl in der β-Stellung befindliche Aethoxyl durch Amid ersetzt werden, während die Imidgruppe mit dem in der

1) Annalen 213, 166.
2) Berl. Ber. 1878, 1193.

γ-Stellung befindlichen Aethoxyl Alkohol abspaltete und folgender Ring sich bildete:



Der Versuch hat ergeben, dass die Einwirkung wirklich in dieser complicierteren Weise vor sich geht.

Die Einwirkung von Ammoniak auf den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester geht schon bei 100° C. vor sich, am besten bei 130—140° C., bei höherer Temperatur über 150° C. trat Verharzung ein. Der neutrale Phenylacetbernsteinsäureester wurde mit alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschmolzen, einige Stunden auf 130—140° C. im Luftbad erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck in ihnen. Die so erhaltene meist schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher stets schon einige Krystalle sich ausgeschieden hatten, wurde auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, wobei weitere Krystallabscheidung stattfand. Die so erhaltenen Krystalle wurden abfiltrirt, und jetzt aus der filtrirten Flüssigkeit der Alkohol vollständig abgedunstet, worauf sie zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrte.

Demnach entstanden bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester 2 Producte, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterschieden und dadurch auch getrennt wurden, und zwar entstand stets das in Alkohol schwer lösliche Product in erheblich geringerer Menge, als das darin leicht lösliche Product.

I Das in Alkohol schwerlösliche Product.

Dasselbe wurde zur Reinigung aus viel siedendem Alkohol

umkrystallisirt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, welche für die Formel

$$C_{12}H_{12}N_2O_2$$

stimmten.

I 0,226 gr. Substanz gaben 0,5464 gr. Kohlensäure u. 0,1236 gr. Wasser.
II 0,141 gr. Substanz gaben 0,3410 gr. Kohlensäure u. 0,0772 gr. Wasser.
III 0,269 gr. Substanz gaben 29,4 cbcm. N bei 12° C. u. 736 mm Barometerstand.

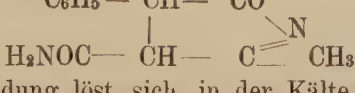
Gefunden	I	II	III
C	65,93%	65,95%	
H	6,07%	6,08%	
N			12,55%

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$	
C	65,66%
H	5,55%
N	12,96%

Die Verbindung krystallisirt in anscheinend monoklinen Säulen, sie schmitzt nicht glatt, sondern sie beginnt über 200° C. sich zu bräunen und sintert zusammen, endlich zwischen 260° und 270° C. schmilzt sie zu einer röthlich braunen Flüssigkeit.

Später wurde noch ein Versuch gemacht, die Verbindung aus Eisessig umzukrystallisiren. Die hier erhaltenen Krystalle schmolzen ziemlich glatt bei 264° C.

Nach der aus der Analyse für die Verbindung berechneten Formel konnte dieselbe nicht das Diamid der Phenylacetbernsteinsäure sein. Es musste also angenommen werden, dass die Reaction in der oben beschriebenen complicierteren Weise verlaufen sei, die Verbindung also folgendermaassen constituirt sei:



Die Verbindung löst sich in der Kälte in Natronlauge, Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sie wieder aus, aber nicht mehr in unverändertem Zustande.

Beim Erwärmen der Substanz mit Natronlauge tritt starke Ammoniakentwickelung auf, und setzt man das Kochen

mit Natronlauge einige Zeit fort, scheidet Chlorwasserstoffsäure nichts mehr aus der Flüssigkeit ab, ein Zeichen, dass jetzt vollständige Zersetzung eingetreten ist.

Zur näheren Untersuchung wurde die Verbindung in der Kälte in Natronlauge gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden. Zur Reinigung wurde die so erhaltene Substanz aus sehr verdünntem Alkohol und später nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche für die Formel

$$C_{12}H_{11}NO_3$$

am besten stimmten.

I 0,1636 gr. Substanz gaben 0,3922 gr. Kohlensäure u. 0,0864 gr. Wasser.
II 0,1506 gr. Subtanz gaben 0,3538 gr. Kohlensäure u. 0,0764 gr. Wasser.
III 0,1603 gr. Substanz gaben 0,3806 gr. Kohlensäure u. 0,0760 gr. Wasser.
IV 0,1610 gr. Substanz gaben 9,4 cbcm. N bei 19,5° C. u. 753 mm Baromterstand.

Gefunden	I	II	III	IV
C	65,37%	64,07%	64,75%	—
H	5,86%	5,63%	5,26%	—
N	—	—	—	6,69%

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$

C	66,35%
H	5,06%
N	6,45%.

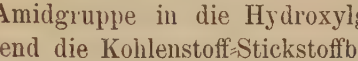
Die Zahlen der 3 Analysen differiren unter einander ziemlich stark, ein Zeichen, dass die zu denselben verwandte Substanz wohl noch nicht vollkommen rein war. Jedenfalls wird es aber sehr schwierig sein, sie in vollkommen reinem Zustande zu erhalten.

Die Verbindung krystallisirt in kleinen, feinen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 148° C. schmelzen.

Dasselbe Product schien sich zu bilden, als das schwerlösliche Product mit Chlorwasserstoffsäure gekocht wurde. Es trat Lösung ein, und die nach dem Erkalten der Lösung ausfallenden Krystalle schmolzen zwischen 146° und 149° C., wodurch sie sich wohl als identisch mit dem eben besprochenen Product erwiesen.

Nimmt man für das schwer lösliche Product die Formel

an, so lässt sich die neue Verbindung aus demselben so erklären, dass beim Lösen des schwerlöslichen Products in Natronlauge die Amidgruppe in die Hydroxylgruppe umgewandelt sei, während die Kohlenstoff-Stickstoffbindung intact geblieben. Darnach würde sich für diese Verbindung die Formel



ergeben.

Der Rest des schwerlöslichen Products wurde längere Zeit mit Barytwasser gekocht, um zu sehen, welches Product sich bei vollständiger Zersetzung desselben bilde; vorraussichtlich musste Phenyllävulinsäure erhalten werden. Als kein Ammoniak mehr entwich, wurde der überschüssig gelöste Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und die Barytsalzlösung dann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess Krystalle, welche aus siedendem Wasser umkrystallisirt bei 126°—127° C. schmolzen und dadurch als Phenyllävulinsäure erkannt wurden.

II Das in Alkohol leichtlösliche Product.

Dasselbe wurde, wie schon oben erwähnt, nach dem Verdunsten des Alkohols aus dem Einwirkungsproduct von alkoholischem Ammoniak auf den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester als schwach gelblich gefärbte in einem dicken Syrup eingelagerte Krystallmasse erhalten. Um diesen zu entfernen, wurde die Masse mit wenig Aether digerirt, welcher die Krystalle nicht löste. Die so vom anhaftenden Syrup befreiten Krystalle waren schon ganz weiss, sie wurden heiss in Benzol unter Zusatz von etwas Benzin gelöst. Hierbei blieb ein geringer Theil der Krystalle ungelöst, welcher sich durch seinen Schmelzpunkt noch als erstes schwerlösliches Product zu erkennen gab. Nachdem diese ungelösten Kry-

stalle abfiltrirt, wurde das leicht lösliche Product durch Zusatz von viel Benzin aus der Lösung wieder abgeschieden.

Eine weitere Reinigungsmethode für diese Verbindung gab das Natriumsalz derselben an die Hand. Beim Kochen dieser Verbindung mit Natronlauge trat starke Ammoniakentwickelung ein. Wurde die Verbindung aber kalt mit Natronlauge digerirt, so löste sie sich ohne Ammoniakentwickelung leicht darin auf, und schied sich dann plötzlich als Natriumsalz wieder ab, welches auf dem Filter gesammelt und mit Natronlauge ausgewaschen wurde. Das Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die ursprüngliche Verbindung wieder abgeschieden, welche aus sehr verdünntem Alkohol umkystallisirt wurde.

Aber auch so schien die Substanz noch nicht vollkommen rein zu sein, denn bei dem Versuch sie in der Kälte in Barytwasser zu lösen, blieb auch hier ein geringer Theil ungelöst, welcher entfernt wurde. Aus der Barytsalzlösung wurde die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden und zum Schluss nochmals aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der verschiedenen Analysen, welche von dieser Verbindung gemacht wurden; die drei ersten wurden mit dem durch Umkrystallisation aus Benzol und Benzin gereinigten Product, die vierte mit dem durch das Natriumsalz noch weiter gereinigten, und die letzte mit dem durch das Natrium- und Bariumsalz gereinigten Product angestellt.

Merkwürdigerweise stimmen die erhaltenen Zahlen am besten auf die Formel

$$C_{13}H_{15}NO_3$$

welche sich nur so deuten lässt, dass man annimmt, ein Molecül Phenylacetbernsteinsäure und ein Molecül Phenylbernsteinsäure seien hier zusemmengetreten. Eine einigermaassen wahrscheinliche Constitutionsformel lässt sich vor der Hand für diese Verbindung noch nicht aufstellen.

I 0,1296 gr. Substanz gaben 0,3218 gr. Kohlensäure u. 0,0764 gr. Wasser.
II 0,2050 gr. Substanz gaben 0,5026 gr. Kohlensäure u. 0,1250 gr. Wasser.
III 0,2328 gr. Substanz gaben 0,5650 gr. Kohlensäure u 0,1356 gr. Wasser.
IV 0,1708 gr. Substanz gaben 0,4212 gr. Kohlensäure u. 0,0966 gr. Wasser.
V 0,1911 gr. Substanz gaben 0,4727 gr. Kohlensäure u. 0,1126 gr. Wasser.
VI 0,2976 gr. Substanz gab. 15,4 cbcm. N bei 20° C u. 750 mm Baromterstand.
VII 0,2210 gr. Substanz gab. 11,5 cbcm. N bei 20° C. u. 748 mm. Baromterstand.

Gefunden	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	67,71%,	66,88%,	66,19%,	67,25%,	66,41%,		
H	6,54%,	6,77%,	6,47%,	6,28%,	6,54%,		
N						5,84%,	5,85%.

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_3$

C	66,95%
H	6,43%
N	6,00%

Die Verbindung krystallisirt in prachtvoll langen, feinen, weissen, seide glänzenden Nadeln, welche bei 128—129° C. schmolzen. Man hätte denken können, der Schmelzpunkt müsse bei der mehr oder weniger reinen Substanz ein verschiedener gewesen sein, und hätte so ein Kriterium für die Reinheit der Substanz abgeben können. Das war aber nicht der Fall, der Schmelzpunkt blieb auch bei zunehmender Reinheit der Verbindung stets derselbe.

Das durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge charakteristische Natriumsalz ist in Alkohol leicht löslich.

Die Lösung des Bariumsalzes spaltet beim Erwärmen und ebenso beim freiwilligen Eindunsten über Schwefelsäure Kohlensäure ab, ein Zeichen, dass es sich leicht zersetzt.

Mit Silbernitrat versetzt schied die Bariumsalzlösung nach einiger Zeit weisses krystallinisches Silbersalz ab, welches aber wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser nicht in grösserer Menge erhalten werden konnte.

Ein Theil der Verbindung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, sie löste sich unter intensiver Gelbfärbung der Lösung auf; auf Wasserzusatz schied sich nichts ab, wesshalb die Lösung mit Aether extrahirt wurde Nach dem Verdunsten des Aethers blieben durch sehr viel Harz verunrei-

nigte Krystalle zurück, welche keinen constanten Schmelzpunkt zeigten, auch nicht weiter gereinigt werden konnten.

Wenn sich die Verbindung auch in der Kälte in Barytwasser löst, so ist sie doch nicht in der Kälte in Ammoniak löslich, ein Beweis, dass keine eigentliche Säure vorliegt.

Schliesslich wurde ein Theil der Verbindung andauernd mit Barytwasser gekocht, bis keine Ammoniakentwickelung mehr stattfand. In der Lösung konnte dann, wie beim schwerlöslichen Product, so auch hier Phenyllävulinsäure nachgewiesen werden.

Es war mir leider nicht möglich, über die Constitution der hier vorliegenden Verbindung näheren Aufschluss zu gewinnen. Jedenfalls wird es von Interesse sein, die Einwirkung von Ammoniak auf analog constituirte, einfacher zusammengesetzte Verbindungen, so z. B. beim Acetbernsteinsäureester zu studieren, wodurch dann auch vielleicht über die hier vorliegenden Verbindungen Klarheit erhalten werden könnte.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch aus den beiden sauren Estern bei der Einwirkung von Ammoniak die schwer lösliche Verbindung in geringer Menge entstand, während daneben Mengen nicht krystallinischer Verbindungen sich bildeten. Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der schwerlöslichen Verbindung ergeben sich aus der hier beobachteten Bildung weiter nicht. Die Untersuchung der Nebenproducte versprach keine Resultate.

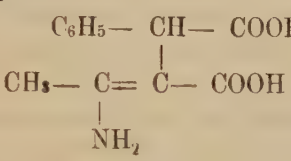
Endlich wurde noch versucht, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Ammoniakderivate des Phenylacetbernsteinsäureesters vielleicht zu Verbindungen zu gelangen, welche die Constitution dieser Ammonikderivate aufhellten. Es entstanden aber keine krystallisirte Producte, so dass auf diesem Wege ebenfalls kein entscheidendes Resultat erzielt wurde.

In neuster Zeit hat Collie[1]) die Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther eingehend studiert, kommt aber

1) Annalen 262, 294.

nicht zu einem Ausschlag gebenden Resultate über die Constitution des dabei entstehenden Paramidoacetessigesters.

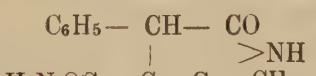
Dagegen lassen die letzten Untersuchungen von Knorr[1]), welcher die Einwirkung von Anilin und Homologen auf Acetessigäther studierte und nachzuweisen vermochte, dass die Reactionsproducte sich nicht von einer Imidobuttersäure, sondern von einer Amidocrotonsäure ableiten, den Rückschluss machen, dass auch das von mir erhaltene schwerlösliche Product nicht aus einer in erster Phase entstehenden Imodosäure resp. deren Ester, sondern von einer Amidosäure von folgender Constitution



sich ableite.

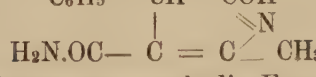
Diese Säure könnte das Wasser aus der Amido- und Carbonylgruppe auf zweierlei Weise abspalten, je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome der Amidogruppe austreten. Dann kämen für das schwerlösliche Product folgende beiden Formeln:

I



und

II



in Frage, und ebenso wäre auch die Formel für die diesem Amid entsprechende Säure abzuändern.

Eine grössere Wahrscheinlichkeit für die eine oder die andere Formel ergiebt sich aus meinen Versuchen nicht.

Die Resultate der vorliegenden Versuche sind kurz folgende:

---

1) Berl. Ber. 1884, 2872.

Monobrom- und Monochloraceton geben mit Natracetessigäther, Acetonacetessigäther

$$CH_3— CO— CH_2 \diagdown CH— COOC_2H_5$$
$$CH_3— CO \diagup$$

neben etwas Dehydracetsäure. Durch Verseifung des Esters wurde die Acetonacetessigsäure erhalten. Die Versuche, aus dieser das

Diketon $CH_3— CO— CH_2$
$CH_3— CO— CH_2$

zu erhalten, führten zu einer ganz geringen Menge eines lactonartigen Körpers, welcher aber identisch gewesen sein dürfte mit dem von Paal[1]) ganz neuerdings rein erhaltenen Diketon.

Acetophenonbromid und Natracetessigäther geben

Acetophenonacetessigäther $C_6H_5— CO— CH_2 \diagdown CH— COOC_2H_5$
$CH_3— CO \diagup$

neben etwas

Benzoylpropionsäure $C_6H_5— CO— CH_2$
$CH_2— COOH.$

Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den Acetophenonacetessigäther entsteht ein

Oxylacton $C_6H_5— CH— CH_2— CH— CH(OH)— CH_3$
$O———CO$

Bei der Verseifung des Acetophenonacetessigäthers mit Chlorwasserstoffsäure wurde eine Verbindung erhalten, welche bei der Analyse Zahlen gab, die annähernd für das

Diketon $C_6H_5— CO— CH_2$
$CH_3— CO— CH_2$

stimmten. Die Reduction dieser Verbindung lieferte eine Säure von der Formel

$$C_{12}H_{10}O_3$$

welche später Paal für identisch mit der von ihm erhaltenen Phenylmethylfurfurancarbonsäure erklären konnte. Das von

1) Berl. Ber. 1885, 58.

mir analysirte vermeintliche Diketon deutete Paal als ein Gemisch von Phenylmethylfurfurancarbonsäureäthylester und Phenylmethylfurfuran.

Phenylbromessigester und Natracetessigester geben den Phenylacetbernsteinsäureester und als Nebenproduct einen sauren Phenylacetbernsteinsäureester.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\ CH-\ COO\ C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-\ CO-\ CH-\ COO\ C_2H_5 \end{array}$$

Neutraler Phenylacetbernsteinsäureester.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\ CH-\ COO\ C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-\ CO-\ CH-\ COC\ H \end{array}$$

α saurer Phenylacetbernsteinsäureester.

Der isomere saure Ester wurde durch Einwirkung von phenylbromessigsaurem Natrium auf Natracetessigäther erhalten

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\ CH-\ COOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-\ CO-\ CH-\ COO\ C_2H_5 \end{array}$$

β saurer Phenylacetbernsteinsäureester.

Diese Bildungsweise ist insofern interessant, als sie zeigt, dass man in vielen Fällen nicht den Umweg über den Ester der substituirten Säure, welche man auf Natriumverbindungen, wie Natracetessigäther, einwirken lassen will, zu nehmen braucht. Ein wesentlicher Unterschied der beiden isomeren sauren Ester giebt sich beim Erhitzen derselben kund, indem der α Ester in diesem Falle Kohlensäure abspaltet, während der β Ester sich nicht zersetzt. Auch hieraus ergiebt sich für den α Ester die oben angenommene Constitutionsformel.

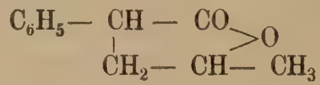
Die Verseifung der Phenylacetbernsteinsäureester führt zu Phenyllävulinsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\ CH-\ COOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-\ CO-\ CH_2 \end{array}$$

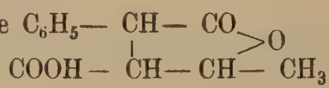
Phenyllävulinsäure.

Das Zwischenproduct die Phenylacetbernsteinsäure wurde nur als Kaliumsalz charakterisirt.

Durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Phenyllävulinsäure und den neutralen Phenylacetbernsteinsäureester wurde aus ersterer ein

Lacton 

aus letzerem eine

Lactonsäure 

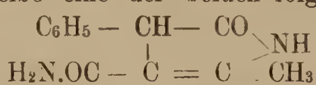
erhalten.

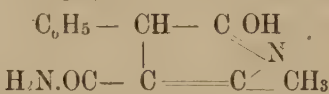
Als Ketonsäuren reagiren sowohl der Phenylacetbernseinsäureester, als auch die Phenyllävulinsäure mit Phenylhydrazin, unter Bildung gut charakterisirter Verbindungen, welche aber leicht veränderlich sind.

Phenylacetbernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak erhitzt lieferte 2 Producte. Das Erstere hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O_2$, für das Letzere gab die Analyse keine sicheren Anhaltspunkte. Die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_2$ lieferte mit Alkali in der Kälte unter Austausch von Amid gegen Hydroxyl eine Säure.

$$C_{11}H_{10}NO.CONH_2 + H_2O =$$
$$= C_{11}H_{10}NO.COOH + NH_3$$

Jene ist also ein Säureamid. Nach dem Seite 49 Gesagten wird man für dieselbe eine der beiden folgenden Formeln

I 

II 

zu wählen haben.

Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institute der Universität Marburg ausgeführt. Dem Director desselben, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Th. Zincke

spreche ich an dieser Stelle für das mir stets in reichem Maasse geschenkte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei Ausführung meiner Arbeit gewährte, meinen wärmsten Dank aus.